

Doc. 1 on ss 2 from DWPI using ALL

©Derwent Information

**New surfactants comprising bi:sulphate(s) or tri:sulphate(s) or their condensn. prods., - prepd. by sulphonating and then neutralising with an aq. base, useful as additives to surfactant systems, esp. as paste liquefiers**

**Patent Number : WO9623768**

*International patents classification : C07C-305/06 C07C-305/10 C11D-001/12 A61K-007/06 A61K-007/08 A61K-007/50 B01F-017/04 C07C-303/24 C07C-303/28 C11D-001/16 C11D-001/29 D06M-013/262*

**• Abstract :**

WO9623768 A Dimeric alcohol-bis-sulphates, trimeric alcohol-tris-sulphates and their ether sulphates - prepd. by reacting dimeric and/or trimeric alcohols or their condensation prods. with alkylene oxide using a sulphonating agent and then neutralising with an aq. base. The prepn. of these cpds. by the above method is also claimed.

USE - Useful for the prepn. of washing, rinsing, cleaning or softening agents or hair/body care agents, or as paste liquefiers (claimed). The liquefiers are partic. useful for highly viscous surfactant systems, e.g. liq. surfactant pastes contg. more than 40 wt.% surfactants.

ADVANTAGE - The cpds. are obtd. in high yield and with a high degree of sulphonation to form so-called Gemini surfactants via a simple and relatively low cost synthesis route. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : WO9623768 A1 19960808 DW1996-37 C07C-305/06 Ger 16p \* AP: 1996WO-EP00259 19960123 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-807103 B1 19990407 DW1999-18 C07C-305/06 Ger FD: Based on WO9623768 AP: 1996EP-0902248 19960123; 1996WO-EP00259 19960123 DSR: BE DE ES FR GB IT NL DE59601606 G 19990512 DW1999-25 C07C-305/06 FD: Based on EP-807103; Based on WO9623768 AP: 1996DE-5001606 19960123; 1996EP-0902248 19960123; 1996WO-EP00259 19960123 ES2129954 T3 19990616 DW1999-30 C07C-305/06 FD: Based on EP-807103 AP: 1996EP-0902248 19960123

**US5922670** A 19990713 DW1999-34 C11D-001/12 FD:

Based on WO9623768 AP: 1996WO-EP00259 19960123; 1997US-0875719-19971001

DE19503061 A1 19960808 DW1996-37 C07C-305/10 5p AP: 1995DE-1003061 19950201

EP-807103 A1 19971119 DW1997-51 C07C-305/06 Ger FD: Based on WO9623768 AP: 1996EP-0902248 19960123; 1996WO-EP00259 19960123 DSR: BE DE ES FR GB IT NL

JP10512891 W 19981208 DW1999-08 C07C-305/06 11p FD: Based on WO9623768 AP: 1996JP-0523218 19960123; 1996WO-EP00259 19960123

Priority n° : 1995DE-1003061 19950201

Covered countries : 18

Publications count : 8

Cited patents : EP-247467; EP-401642; US1968797

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : HERMANN G; HOFMANN R; KNUEBEL G; RATHS H; WESTFECHTEL A; HOFFMANN R

**• Accession codes :**

Accession N° : 1996-371329 [37]

Sec. Acc. n° CPI : C1996-117827

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W12C D08-B04 D08-B09A D11-A01F1 E10-A09A

Derwent Classes : A96 A97 D21 D25 E19

Compound Numbers : 9637-E0701-M 9637-E0701-P 9637-E0701-U

**• Update codes :**

Basic update code : 1996-37

Equiv. update code : 1996-37; 1997-51; 1999-08; 1999-18; 1999-25; 1999-30; 1999-34



① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 195 03 061 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 03 061.3  
㉑ Anmeldetag: 1. 2. 95  
㉒ Offenlegungstag: 8. 8. 96

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 C 305/10**  
C 07 C 305/06  
C 07 C 303/28  
A 61 K 7/08  
A 61 K 7/08  
A 61 K 7/50  
B 01 F 17/04  
C 11 D 1/16  
D 06 M 13/262  
// C 07 C 43/13, C 11 D  
17/00

DE 195 03 061 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Knübel, Georg, Dr., 40229 Düsseldorf, DE;  
Westfechtel, Alfred, Dr., 40723 Hilden, DE;  
Hermanns, Gerhard, 40789 Monheim, DE; Hofmann,  
Rainer, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Raths,  
Hans-Christian, Dr., 40789 Monheim, DE

⑤④ Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate

⑤⑦ Es werden Dimeralkohol-bis-sulfate, Trimeralkohol-tris-sulfate und deren -ethersulfate beansprucht, die dadurch erhältlich sind, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Anlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert. Die Verbindungen weisen grenzflächenaktive Eigenschaften auf und fördern beispielsweise die Benetzung fester Oberflächen sowie die Emulgierung von ansonsten nicht miteinander mischbaren Phasen und eignen sich als Pastenverflüssiger.

DE 195 03 061 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Dimeralkohol-bis und Trimeralkohol-trissulfate und -ethersulfate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von Dimer- und Trimeralkoholen mit Sulfiermitteln und anschließender Neutralisation sowie ihre Verwendung als oberflächenaktive Substanzen und als Pastenverflüssiger.

## Stand der Technik

Unter Gemini-Tensiden sind solche Verbindungen zu verstehen, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. (vgl. M. Rosen, Chemtech (1993), S. 20 ff; F. Menger, C.A. Littau, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993), S. 10083 ff.).

Die in den genannten Literaturstellen beschriebenen Tenside zeichnen sich durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration aus und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren. Diese Tenside sind jedoch synthetisch nur schwer, teilweise durch mehrstufige Synthesen, zugänglich. Die aufwendigen Synthesewege führen zwangsläufig zu höheren Kosten, was für eine technische Anwendung und Nutzung in industriellem Maßstab, nachteilig ist.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von neuen Gemini-Tensiden zur Verfügung zu stellen, wodurch die Tenside in hohen Ausbeuten und auf eine einfache und kostengünstige Weise erhalten werden können.

## Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Dimeralkohol-bis-sulfate und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate, die dadurch erhältlich sind, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Anlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei der Sulfatierung von Dimer- und Trimeralkoholen bzw. deren Alkoxyaten die entsprechenden Bis-sulfate und Tris-sulfate in guter Ausbeute und hohen Sulfiergraden erhalten werden. Die erhaltenen Verbindungen sind sogenannte Gemini-Tenside, wobei die beiden anionischen Sulfatgruppen in der Regel in einem Abstand von etwa 18 Kohlenstoffatomen angeordnet sind, was gewährleistet, daß diese beiden hydrophilen Gruppen unabhängig voneinander agieren können.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Dimeralkohol-bis-sulfaten und Trimeralkohol-tris-sulfaten und -ethersulfaten, das sich dadurch auszeichnet, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Anlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert.

## Dimer- und Trimeralkohole

Die erfindungsgemäß eingesetzten Dimer- und Trimeralkohole sind im Handel erhältliche Verbindungen und können beispielsweise durch Reduktion von Dimer- und Trimerfettsäureestern gewonnen werden. Die Dimer- und Trimerfettsäuren selbst können z. B. durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren erhalten werden. Die Dimer- und Trimerfettsäuren sind in der Regel Gemische aus acyclischen und cyclischen Dicarbonsäuren mit durchschnittlich 36 bis 44 Kohlenstoffatomen [vgl. A. Hinze in Fette & Öle, 26 (1994)].

## Dimer- und Trimeralkoholalkoxylate

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Dimer- und Trimeralkoholalkoxylate können in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung der Dimer- und Trimeralkohole erhalten werden. Zu den bevorzugt eingesetzten Alkoxyaten gehören beispielsweise die Ethoxylate und die Propoxylate oder Addukte die sowohl Ethoxy- als auch Propoxygruppen im Molekül enthalten. Besonders bevorzugt werden Addukte mit durchschnittlich 1 bis 20 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe eingesetzt, die gegebenenfalls auch durchschnittlich 1 bis 5 Mol Propylenoxid pro Mol Alkohol enthalten können. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Dimer- und Trimeralkoholalkoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Dimer- und Trimeralkohole bzw. deren Alkoxyate üblicherweise in einem Reaktionsreaktor vorgelegt. Die Umsetzung zum Dimer- oder Trimeralkohol-bis-sulfat kann dann durch kontinuierliches Einbringen des Sulfiermittels erfolgen.

Die Sulfatierung der Dimer- und Trimeralkohole bzw. deren Alkoxyate kann man mit üblichen Sulfiermitteln, wie z. B. Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure, Aminosulfonsäure und gasförmigem Schwefeltrioxid im Gemisch mit einem Inertgas erfolgen, wobei Chlorsulfonsäure und gasförmiges Schwefeltrioxid bevorzugt sind. Beim Einsatz von Schwefeltrioxid wird dieses mit Luft oder Stickstoff verdünnt und vorzugsweise wird ein Gasgemisch mit ca. 1 bis 8, insbesondere 3 bis 5 Vol.-% Schwefeltrioxid eingesetzt.

Das molare Einsatzverhältnis von OH-Gruppen der Ausgangsverbindungen zu Sulfiermittel kann 1 : 0,95 bis

1 : 1,8 und vorzugsweise 1 : 1,0 bis 1 : 1,3 betragen. Üblicherweise wird die Sulfatierung bei 20 bis 98°C durchgeführt. Im Hinblick auf die Viskosität der Ausgangsverbindungen einerseits und die Farbqualität der resultierenden Sulfatierungsprodukte andererseits, hat sich ein Temperaturbereich von 25 bis 70°C als optimal erwiesen.

Das bei der Sulfatierung anfallende saure rohe sulfatierte Produkt wird anschließend mit einer Base neutralisiert und bevorzugt auf einen pH-Wert unter 9, besonders bevorzugt von 6,5 bis 8,5 eingestellt. Ein pH-Wert über 9,5 sollte vermieden werden. Es wurde festgestellt, daß bei sehr hohen pH-Werten die Esterbindung instabil ist und bereits bei einer kurzfristigen Überschreitung eine starke Verseifung zu beobachten ist. Als Basen für die Neutralisation kommen Alkalimetallhydroxide wie Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxid, Erdalkalimetalloxide und -hydroxide wie Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumoxid und Calciumhydroxid, Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-C<sub>2-4</sub>-Alkanolamine, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin sowie primäre, sekundäre oder tertiäre C<sub>1-4</sub>-Alkylamine in Betracht. Die Neutralisationsbasen werden bevorzugt in Form 5 bis 55 gew.-%iger wäßriger Lösungen eingesetzt, wobei 5 bis 25 gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösungen bevorzugt sind.

Die Sulfatierungsprodukte können nach der Neutralisation in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Wasserstoffperoxid- oder Natriumhypochloridlösung gebleicht werden. Dabei werden, bezogen auf den Feststoffgehalt der Sulfatierungsprodukte in der Lösung, 0,2 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid, berechnet als 100 gew.-%ige Substanz oder entsprechende Mengen Natriumhypochlorid eingesetzt. Der pH-Wert der Lösungen kann unter Verwendung geeigneter Puffermittel, z. B. mit Natriumphosphat oder Zitronensäure konstant gehalten werden. Zur Stabilisierung gegen Bakterienbefall empfiehlt sich ferner eine Konservierung, z. B. mit Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat, Sorbinsäure oder anderen bekannten Konservierungsstoffen.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Dimer-bis-sulfate und Trimeralkohol-trissulfate bzw. -ethersulfate weisen grenzflächenaktive Eigenschaften auf. Sie fördern beispielsweise die Benetzung fester Oberflächen und die Emulgierung von ansonsten nicht miteinander mischbaren Phasen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln sowie Mitteln zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, die enthalten sein können.

Außerdem wurde festgestellt, daß sie gut als Pastenverflüssiger für hochviskose Tensidsysteme geeignet sind. Hochviskose Tensidsysteme, z. B. flüssige Tensidpasten mit einem Tensidgehalt von über 40 Gew.-% sind üblicherweise dickflüssige Pasten. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen zu derartigen Tensidpasten konnte eine deutliche Verbesserung des Fließverhaltens beobachtet werden.

Demgemäß betrifft ein weiterer Gegenstand die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Pastenverflüssiger, insbesondere für hochviskose Tensidsysteme. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen den Tensidpasten in einer Menge von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Tensidpaste, zugesetzt. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Menge unter 0,5 Gew.-% eingesetzt so wird in der Regel keine ausreichende Verbesserung des Fließverhaltens erreicht.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

#### Beispiele

##### Herstellung von C36-Dimeralkohol-Bissulfat (Di-Natriumsalz)

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Labor-Conti-Fallfilmreaktor (Reaktorabmessungen: 110 cm Länge, Innendurchmesser: 0,6 cm) mit vorgeschaltetem Oleumverdampfer wurde unter Verwendung eines Stickstoffstromes von ca. 750 l/h ein Produktstrom von 10 g/min eingeführt (Das virtuelle Molekulargewicht wurde dabei aus der OH-Zahl des Ausgangsproduktes bestimmt). Gleichzeitig wurde 65 gew.-%iges Oleum mit einer Rate von 1,05 Moläquivalenten pro OH-Gruppe in den Verdampfer gepumpt. Das dort entstehende Schwefeltrioxid wurde mit einem Stickstoffstrom von 250 l/h aus dem Verdampfer ausgetrieben und ebenfalls in den Reaktor überführt. Der Reaktor wurde dabei mit Wasser (30°C) temperiert. Der entstehende Schwefelsäurehalbester wurde am Reaktorausgang entgast und in einem Becherglas unter kontinuierlicher Zugabe und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 25 gew.-%iger Natronlauge neutralisiert.

Die Kenndaten der so erhaltenen Tensidpasten wurden nach den Einheitsmethoden der DGF bestimmt und sind bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt. Zwecks weiterer analytischer Untersuchungen wurden die Tensidpasten im Vakuum gefriergetrocknet.

##### Sulfatierung von Dimeralkohol

Als Ausgangsverbindung wurde Sovermol RPOL 900 (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf) auf eine Temperatur von 80°C vorerwärmt, um das Ausgangsprodukt aufzuschmelzen. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsprodukt noch zwei Stunden im Dampfbad nachhydrolysiert, der pH-Wert wurde dabei mit einigen Tropfen NaOH auf 7 bis 9 gehalten.

Kenndaten des C36-Dimeralkohol-Bissulfates (Di-Natriumsalz)

	Trockenrückstand (TR):	31 Gew.-%
	Unsulfierte Anteile (US):	1,2 Gew.-%
5	Sulfiergrad (S °):	96%
	Natriumsulfat:	1,2 Gew.-%
	Organisch gebundener Schwefel:	2,2 Gew.-% (entspricht 2,1 Mol S pro Mol Disulfat)

Verwendung des C36-Dimeralkohol-Bissulfates (Di-Natriumsalz) als Pastenverflüssiger

10 Die Wirkung der Fließverbesserung wurde durch Zusatz der erhaltenen Verbindung zu einer Tensidpasten, die 65 Gew.-% C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub>-Fettalkohol × 2 EO-sulfat-Na-Salz enthielt, bei 25°C untersucht.  
Die in der nachfolgenden Tabelle dargestellten Ergebnisse zeigen, daß schon bei einem geringen Zusatz von 1 Gew.-% der erfindungsgemäßen Verbindung eine deutliche Verbesserung der Fließeigenschaften der Tensid-  
15 paste erhalten wird.

Tabelle 1

zugegebene Menge (Gew.-%)	G' (Pa)	krit.	Fließgrenz e (Pa) = G' krit.	Phase	Viskosität (Pa.s) D = 5 s <sup>-1</sup>	Viskosität (Pa.s) D = 10 s <sup>-1</sup>	Viskosität t (Pa.s) D = 30 s <sup>-1</sup>
-	30000	0,011	330	L	20,0	13,0	4,8
1	1050	0,04	42	L	7,1	4,1	1,7
5	1800	0,039	70,2	L	8,8	5,5	2,1
10	1700	0,039	64,6	L	9,0	6,2	2,8

## Patentansprüche

1. Dimeralkohol-bis-sulfate und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate, die dadurch erhältlich sind, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Anlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert. 5
2. Verfahren zur Herstellung von Dimeralkohol-bis-sulfaten und Trimeralkohol-tris-sulfaten und -ethersulfaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Anlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohole Dimeralkohole mit durchschnittlich 36 bis 44 Kohlenstoffatomen einsetzt. 10
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sulfiermittel Chlorsulfonsäure oder gasförmiges Schwefeltrioxid einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfatierung mit einem molaren Verhältnis pro OH-Gruppe von Dimer- bzw. Trimeralkohol bzw. des -alkoxylats zu Sulfiermittel von 1 : 0,95 bis 1 : 1,8 durchführt. 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfierung bei Temperaturen von 50 bis 98°C durchführt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Neutralisation mit 5 bis 55 gew.-%igen wäßrigen Basen aus der von Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetalloxiden und -hydroxiden, Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-C<sub>2-4</sub>-Alkanolaminen sowie primären, sekundären und tertiären C<sub>1-4</sub>-Alkylaminen gebildeten Gruppe durchführt. 20
8. Verwendung der Dimer-bis-sulfaten und Trimeralkohol-trissulfate und -ethersulfate nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln sowie Mitteln zur Haar- und Körperpflege.
9. Verwendung der Dimer-bis-sulfaten und Trimeralkohol-trissulfate und -ethersulfate nach Anspruch 1 als Pastenverflüssiger. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -